

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМАХ Sm–Fe–Co–O И Sm–Ca–Co–O

Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы явилось исследование фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств твердых растворов, образующихся в квазитройных системах Sm–Fe–Co–O и Sm–Ca–Co–O при температуре 1100 °C на воздухе.

Синтез образцов осуществлялся по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям с закалкой на комнатную температуру после заключительной серии отжигов. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородная нестехиометрия сложных оксидов была изучена методами термогравиметрического анализа как функция температуры (в интервале 25–1100 °C) и окислительно-восстановительного титрования.

В системе Sm–Fe–Co–O, согласно результатам РФА, на воздухе образуется ряд твердых растворов состава $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, существующий в интервале $0 \leq x \leq 1$. Рентгенограммы сложных оксидов данного ряда удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbmm*. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Установлено, что содержание кислорода в образцах $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.5; 1$) близко к стехиометричному во всем изученном интервале температур.

Измерения относительного расширения керамических брусков $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2; 0.5; 0.8$) с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25–1100 °C со скоростью нагрева и охлаждения 2 °C/мин.

Установлено, что сложные оксиды $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2; 0.5; 0.8$) не взаимодействуют с электролитами TOTЭ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ в интервале температур 800–1100 °C.

В системе Sm–Ca–Co–O, согласно рентгенографическим данным, при 1100 °C на воздухе образуется ряд твердых растворов $\text{Ca}_{3-y}\text{Sm}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ с областью гомогенности $0.6 \leq y \leq 0.7$. Рентгенограммы

полученных оксидов были проиндексированы в рамках ромбоэдрической элементарной ячейки (пр.гр. $R\bar{3}C$). Для всех однофазных оксидов рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

В порядке изучения влияния допанта на стабильность соединения со структурой шпинели Sm_2CoO_4 было подтверждено образование сложного оксида $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 . Кристаллическая структура данного соединения была описана в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$.

Согласно результатам ТГА и дихроматометрического титрования, содержание кислорода в образце $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ составляет $(4-\delta)=3.95\pm0.05$, а в $\text{Ca}_{2.3}\text{Sm}_{0.7}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $(6-\delta)=5.88\pm0.05$ во всем изученном интервале температур.

По результатам РФА построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм фазового состояния систем Sm-Fe-Co-O и Sm-Ca-Co-O при температуре 1100 °С на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$

Серeda В.В., Иванов И.Л., Цветков Д.С.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Различные оксиды со структурой перовскита и общей формулой ABO_3 являются перспективными функциональными материалами для различных средне- и высокотемпературных электрохимических устройств. При помощи допирования можно управлять физико-химическими свойствами этих материалов, что значительно расширяет их спектр применимости. Например, допированные железом титанаты стронция $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ совмещают в себе высокую стабильность к восстановительным атмосферам, характерную для SrTiO_3 , и повышенную смешанную электропроводность SrFeO_3 . Это послужило причиной тому, что в последние несколько десятилетий $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ привлекает повышенное внимание со стороны исследователей как потенциальный материал для катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), кислородпроводящих мембран и датчиков кислорода. Однако, такие важные свойства как кислородная нестехиометрия, химическое расширение, общая электропроводность и коэффициент Зеебека этих оксидов были